

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願番号

特開平5-146634

(43)公開日 平成5年(1993)8月15日

(51)Int.Cl <sup>1</sup>	識別記号	序内整理番号	P I	技術表示箇所
B 01 D 63/34	1 2 9 B	6953-4D		
63/38		E 9042-4D		
	1 0 2 B	9042-4D		
B 01 J 23/64	1 0 3 A	8017-4G		
23/22		A 8750-4G		

審査請求 未請求 求査項の数4(全8頁)

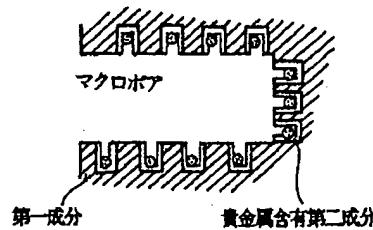
(21)出願番号	特願平3-312308	(71)出願人	000005441 パブコック日立株式会社 東京都千代田区大手町2丁目8番2号
(22)出願日	平成3年(1991)11月27日	(72)発明者	加藤 泰良 広島県呉市宝町3番36号 パブコック日立 株式会社具研究所内
		(72)発明者	小西 邦彦 広島県呉市宝町3番36号 パブコック日立 株式会社具研究所内
		(74)代理人	弁理士 松永 孝基 (外1名)

(54)【発明の名称】 脱硝機能を備えたアンモニア分解触媒および排ガス浄化方法

## (57)【要約】

【目的】 脱硝触媒にリーグアンモニアの分解機能と酸化分解機能を持たせ、脱硝機能を持つと同時にリーグアンモニアを極めて低い値に低減することができる触媒と該触媒を用いて排ガスを浄化する方法を提供すること。

【構成】 Ti, V, W, Moから選ばれる一種以上の元素の酸化物からなる組成物を第一成分とし、Pt, Pd, Rhから選ばれる貴金属の塗覆もしくはゼオライト、アルミナ、シリカなどの多孔体に予め担持された前記貴金属を含有する組成物を第二成分とした組成物から成り、塩素酸化物を接触還元すると同時に還元剤として注入された未反応状態のアンモニアを分解する脱硝機能を備えたアンモニア分解触媒、又は、排ガス中の塩素酸化物と該塩素酸化物の還元剤として排ガス中に注入されたアンモニアの内、未反応状態のアンモニアを分解する触媒として前記脱硝機能を備えたアンモニア分解触媒を用いる排ガス浄化方法である。



(2)

特開平 5-148634

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 チタン、バナジウム、タングステン、モリブデンから選ばれる一種以上の元素の酸化物からなる組成物を第一成分とし、白金、パラジウム、ロジウムから選ばれる貴金属の塩類もしくはゼオライト、アルミナ、シリカなどの多孔体にあらかじめ担持された前記貴金属を含有する組成物を第二成分とした組成物から成り、窒素酸化物を接触還元すると同時に還元剤として注入された未反応状態のアンモニアを分解することを特徴とする脱硝機能を備えたアンモニア分解触媒。

【請求項2】 多孔体が水素還元型モルデナイトであることを特徴とする請求項1記載の脱硝機能を備えたアンモニア分解触媒。

【請求項3】 第二成分と第一成分の混合重量比が1/9.9~10/9.0の範囲にあることを特徴とする請求項1または請求項2記載の脱硝機能を備えたアンモニア分解触媒。

【請求項4】 排ガス中の窒素酸化物と該窒素酸化物の還元剤として排ガス中に注入されたアンモニアの内、未反応状態のアンモニアを分解する触媒として請求項1ないし請求項3いずれかに記載の触媒を用いることを特徴とする排ガス浄化方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は排ガス浄化用触媒に係り、特に排ガスに含有される窒素酸化物(NOx)をアンモニア(NH3)で接触還元する際に発生する未反応アンモニアの流出が少ない脱硝とアンモニア分解用触媒、および未反応アンモニアを低減するのに好適な触媒および当該触媒を用いる排ガス浄化方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 発電所、各種工場、自動車などから排出される排煙中のNOxは、光化学スモッグや酸性雨の原因物質であり、その効果的な除去方法として、アンモニア(NH3)を還元剤とした選択的接触還元による排煙脱硝法が火力発電所を中心に幅広く用いられている。触媒にはバナジウム(V)、モリブデン(Mo)あるいはタングステン(W)を活性成分にした酸化チタン(TiO2)系触媒が使用されており、特に活性成分の一つとしてバナジウムを含むものは活性が高いだけでなく、排ガス中に含まれている不純物による劣化が小さいこと、\*



【0007】 そこで、本発明の目的は、脱硝触媒にリーケアンモニアの分解機能と酸化分解機能を持たせ、脱硝機能を持つと同時にリーケアンモニアを極めて低い値に低減することができる脱硝機能を備えたアンモニア分解触媒を提供し、また、この触媒を用いて排ガスを浄化する方法を提供することである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明の上記目的は次の

\*より低温から使用できることなどから、現在の脱硝触媒の主流になっている(特開昭50-128881号公報など)。

【0003】 ところで、近年の電力需要増加、特に夏期電力需要の増加に対応するためガスタービンの建設あるいはガスタービン等を利用したコーポレーションシステムの建設が都心部を中心に増加している。これらの設備は人工密集地域に隣接して設置されることが多いことと窒素酸化物(NOx)の排出規制が厳密規制であることから、設備から排出される排ガス中のNOx量を極めて低いレベルに抑えることが望まれている。このため、触媒の充填量を増加し、アンモニア注入量を増加させて脱硝装置を高脱硝率で運転する等の方法が検討されている。

【0004】 この様な高度の脱硝に対する需要に伴って、脱硝反応に使用されなかった未反応アンモニア(以下リーケアンモニアという)もNOxレベル以下にすることが必須になってきており、リーケアンモニアを低減するため、脱硝触媒の後流部にアンモニア分解触媒の設置が検討されている。このリーケアンモニアを分解する触媒についても従来より研究が進められており、アンモニアの酸化活性に優れた銅(Cu)、鉄(Fe)等を活性成分にした触媒等が知られている(特開昭52-43767号公報等)。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 上記従来技術の内、単に脱硝触媒を増加する方法は、未反応アンモニアが増加するという問題がある。これは、脱硝装置をNH3/N0x比を変化させて運転した場合の触媒層出口におけるNOx濃度とリーケアンモニア濃度の挙動を示した図5の実験で示す様に、NH3/N0x比を1近くで運転すれば高脱硝率が得られるもののリーケアンモニアもNH3/N0xが1附近から急に増大するためである。

【0006】 このリーケアンモニアを低減するために触媒層を二層にし、前流部に従来の脱硝触媒を設置し、後流部に従来のアンモニア分解触媒を設置する図6のような装置の場合には、NH3/N0x比を増加した場合のリーケアンモニアは確かに減少するものの、NH3の酸化分解によって次式のようなNO生成反応が併発し、図7に示すように高脱硝率が得られないという問題があった。

【0007】 そこで、本発明の目的は、脱硝触媒にリーケアンモニアの分解機能と酸化分解機能を持たせ、脱硝機能を持つと同時にリーケアンモニアを極めて低い値に低減することができる脱硝機能を備えたアンモニア分解触媒を提供し、また、この触媒を用いて排ガスを浄化する方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】 本発明の上記目的は次の

(3)

特開平 5-146634

3

4

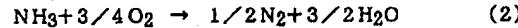
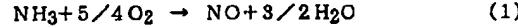
ると同時に還元剤として注入された未反応状態のアンモニアを分解する脱硝機能を備えたアンモニア分解触媒、または、

【0009】排ガス中の窒素酸化物と該窒素酸化物の還元剤として排ガス中に注入されたアンモニアの内、未反応状態のアンモニアを分解する触媒として前記脱硝機能を備えたアンモニア分解触媒を用いる排ガス浄化方法である。

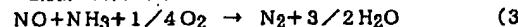
【0010】さらに具体的には、第一成分および第二成分は次のようなものを用い、貴金属元素の濃度が0を越えて1000 ppm以下の範囲になるように両者を混合し、水を加えて混練後、公知の方法により板状、ハニカム状、粒状に成形後所定温度で焼成したものを触媒にすることにより達成することができる。

【0011】(A) 第一成分としてはT1-V、T1-Mo、T1-W、T1-V-WまたはT1-Mo-Vのいずれかの組み合わせの酸化物または銅(Cu)または鉄(Fe)を担持したモルデナイト等のゼオライトを用いる。

【0012】(B) 第二成分としては塩化白金酸、硝酸パラジウム、塩化ロジウム等の貴金属の塩類またはゼオ\*



【0015】ここで生成したNOは、図3の様に、ミクロポアからマクロポアへと触媒の外内に拡散していく過程



このためNOを生成することが無く脱硝率の低下を生じない。

【0016】以上に示したように本発明になる触媒は、NOの存在する場合には通常の脱硝触媒と同様に作用し、NOxが消費されてアンモニアが余剰になると、貴金属の触媒作用によるアンモニアの酸化作用と脱硝触媒の作用の協同作用でアンモニアを窒素に添加できる新規な触媒である。

【0017】したがって、本発明の触媒を単独で使用した場合には、従来技術で問題となったNH<sub>3</sub>/NO比を高くすると生じる図5の実線のようなリーケアンモニア量を同図破線のように極めて低い値に押えることができる。

【0018】また、本発明になる触媒を図6の二層式反応器の後流部に設置して(前流部には通常の脱硝触媒を設置する)リーケアンモニアの酸化分解に用いれば、NOxを生成することができないので、図7の実線の様な従来のアンモニア分解触媒で問題となる脱硝率の悪化を生じることなく、同図破線の様に高脱硝率が得られる。

【0019】さらに、従来技術では脱硝触媒と同程度の多量のアンモニア分解触媒が必要であるのに対し、本発明の触媒を用いる場合にはNOxが存在する時には脱硝触媒として作用するため脱硝触媒を少なくでき、ひいては全体の触媒量を非常に少なくすることができる。

10

\*ライト、多孔質シリカ、多孔質アルミナにあらかじめ上記貴金属元素をイオン交換含浸等により担持させた組成物を用いる。

【0013】

【作用】図1は本発明になる触媒の有する細孔のモデルを示したものである。脱硝触媒成分(第一成分)が形成するマクロポアの所々にゼオライト等の多孔質が形成するミクロポアが存在する構造になっており、そのミクロポア内に貴金属元素含有第二成分が担持された状態にある。この様な構造にすると脱硝触媒成分に吸着され易いアンモニアはマクロポア入り口部の脱硝触媒成分に選択的に吸着され、図2のように拡散してくるNOxと反応して消費されてしまう。このため拡散抵抗の大きいミクロポア内の貴金属にまで到達する事なく、通常の脱硝触媒の場合と同様の高いNOx除去率を示す。

【0014】一方、NOxが減少し、吸着アンモニアが消費されなくなるとアンモニアはミクロポア内にまで拡散するようになり貴金属にまで到達し、(1)と(2)式で示される酸素による酸化反応が進行するようにな

20

る。

※程でマクロポア内面に吸着しているアンモニアに衝突して(3)式の脱硝反応により窒素に還元される。

30

【0020】この様に本発明になる触媒は、単独で使用するか、あるいは従来の脱硝触媒の後流部に設置して高脱硝率を維持しつつ、リーケアンモニアの少ないシステムを構成することを可能にするものである。

【0021】本発明の触媒は前述したような触媒の構成に特徴があり、その製造法もその様な構造を実現できるものであればどのような製造法であっても採用できることは言うまでもない。しかし、次のような方法を用いればより優れた触媒を得ることができる。

【0022】触媒成分の内、まず第一成分は、前記したような各種のものを使用することができるが、特に触媒成分としてT1-V、T1-V-Mo、T1-W-V等の元素からなる酸化物触媒を用いた場合に好結果をもたらす。これらは、メタチタン酸等の含水酸化チタンのスラリーにパナジウム、モリブデン、タンゲステンの酸素酸塩をはじめとする塩類を添加し、加熱ニーダーを用いて水を蒸発させながらペースト状にし、乾燥後、400°Cから700°Cで焼成、必要に応じて粉碎することによって得られる。

【0023】また第二成分の添加は、前述した貴金属の可溶性塩類を水に溶かして上記第一成分粉末と混練して第一成分の有するミクロポア内に担持する方法によっても良いが、望ましくは予めゼオライト、シリカ、アルミニウム等の多孔体のミクロポア内にイオン交換や混練により

40

50

(4)

特開平 5-146634

5

6

担持したものを調製し、第一成分に添加するのが良い。第二成分に用いられるゼオライトはモルデナイト、クリノブチロライト、エリオナイト、Y型ゼオライト等の中から選ばれるゼオライトの水素置換型、ナトリウム型、カルシウム型のものを用いることができる。また、シリカ、アルミナは含水酸化物を低温で焼成した表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ から $500\text{ m}^2/\text{g}$ のものが用いられる。これら粒径は $1\text{ }\mu\text{m}$ 程度であり、ゼオライト等の構造が破壊されない程度に粉碎して用いることもできる。これらに貴金属をその塩化物、硝酸塩、あるいはアンミニ錯体の形で溶解した水溶液中に浸漬してイオン交換するか、水溶液と共に蒸発乾固し、貴金属を $0.1\text{ wt\%}$ ～ $0.1\text{ wt\%}$ 担持した粉末を得て、第二成分として用いる。

【0024】得られた第一、第二成分は第二成分／第一成分重量比（以下第二成分／第一成分比）として $20/80\sim0.5/99.5$ 、望ましくは $10/90\sim1/99$ の範囲に混合され、これに水、無機バインダ、成形助剤、無機繊維等周知の成形性向上剤が添加されてニードにより混練されてペースト状触媒混合物にされる。得られたペースト状触媒は無機繊維製触媒基材、溶射等により粗面化した金属基板等に塗布され、板状触媒に成形されるか、押し出し成形機により柱状あるいはハニカム状に成形される。

【0025】第二成分／第一成分比は本発明では特に重要であり、第二成分／第一成分比が前述した範囲より大きい場合には $\text{NO}_x$ を生成して、脱硝率の低下を生じ、小さい場合にはアンモニアの分解率を高くできないという不具合がある。特に、前述した範囲のうち、貴金属担持量の大きいゼオライト、シリカ、アルミナ等を用いて第二成分／第一成分比が小さくなるように選定し、かつ触媒全体の貴金属担持量が $1$ から $1000\text{ ppm}$ 望ましくは $10$ から $100\text{ ppm}$ の範囲にすることが好結果を与える。これは図1のモデルで示したように、第二成分の形成するミクロポアが第一成分の形成するマクロポア内にまばらに存在させて、 $\text{NH}_3$ が選択的に第一成分に吸着し脱硝反応に用いられ易くするためである。

【0026】また、貴金属量を小さくすることで、触媒単価を低くできるという経済的效果以外に、脱硝反応とアンモニアの酸化反応を $\text{NO}$ の存在の有無によって分離され易くする効果もある。

【0027】さらに、単一触媒で用いる場合には第二成分／第一成分比を小さくなるように選定し、図6に示すような二層式の反応器に使用する場合は第二成分／第一成分比を大きくとり、貴金属含有量も大きい方が好結果を得易い。

【0028】

【実施例】以下、実施例を用いて本発明を詳細に説明する。

実施例1

10 メタチタン酸ストラリ ( $\text{TiO}_2$ 含有量: 30 wt %,  $\text{SiO}_2$ 含有量: 8 wt %) 87 kg にバラタンクスチン酸アンモニウム ( $(\text{NH}_4)_10\text{H}_{10}\cdot\text{W}_{12}\text{O}_{46}\cdot6\text{H}_2\text{O}$ ) を $3.58\text{ kg}$  及びメタバナジン酸アンモニウム 1.28 kg を加え、加熱ニーダーを用いて水を蒸発させながら混練し、水分約 3.6% のペーストを得た。これを $3\text{ mm}$  の柱状に押し出し、造粒後、流動乾燥機で乾燥し、次に大気中 $550^\circ\text{C}$ で 2 時間焼成した。得られた顆粒をハンマーミルで $1\text{ }\mu\text{m}$  の粒径が 60% 以上に粉碎し、第一成分である脱硝触媒粉末を得た。このときの組成は  $\text{V}/\text{W}/\text{Ti} = 4/5/91$  (原子比) である。

【0029】一方、塩化白金酸 ( $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]\cdot8\text{H}_2\text{O}$ ) 0.685 g を水 1 リットルに溶解したものに、 $\text{Si}/\text{A}$  原子比が約 2.1、平均粒径約 $10\text{ }\mu\text{m}$  の H 型モルデナイト 500 g を加え、砂浴上で蒸発乾固して Pt を担持した。これを $180^\circ\text{C}$ で 2 時間乾燥後、空気中で $500^\circ\text{C}$ で 2 時間焼成し、 $0.05\text{ wt\%}$  Pt-モルデナイトを調製し第二成分とした。

【0030】これとは別に旗継径 $9\text{ }\mu\text{m}$  の E ガラス性繊維 1400 本からなる繊維を 10 本/インチの粗さで平織りした網状物にチタニア 40%、シリカゾル 20%、ポリビニールアルコール 1% のスラリーを含浸し、 $150^\circ\text{C}$ で乾燥して剛性を持たせ触媒基材を得た。

【0031】第一成分 $20\text{ kg}$  と第二成分 $408\text{ g}$  にシリカ・アルミナ系無機繊維 5.3 kg、水 $17\text{ kg}$  を加えてニードで混練し、触媒ペーストを得た。上記触媒基材 2 枚の間に調製したペースト状触媒混合物を置き、加圧ローラを通過させることにより基材の編目間および表面に触媒を圧着して厚さ約 $1\text{ mm}$  の板状触媒を得た。得られた触媒は、 $180^\circ\text{C}$ で 2 時間乾燥後、大気中で $500^\circ\text{C}$ で 2 時間焼成した。本触媒中の第一成分と第二成分の第二成分／第一成分比は $2/98$  で有り、Pt 含有量は触媒基材・無機繊維を除いて $10\text{ ppm}$  に相当する。

【0032】比較例 1 実施例 1 において第二成分を添加しないで同様に触媒を調製した。

【0033】比較例 2 実施例 1 の第一成分に替えて塩堿法で製造されたチタニア（石原産業（株）製、商品名: CR 50）を用いて触媒を得た。

【0034】試験例 1 実施例 1 および比較例 1 および比較例 2 の触媒を幅 $20\text{ mm}$  × 長さ $100\text{ mm}$  に切断したものを $3\text{ mm}$  間隔で反応器に 9 枚充填し、表 1 に示した条件でアンモニア量を変化させた場合の脱硝率と反応器出口における未反応アンモニアを測定した。

【0035】  
【表 1】

(5)

特開平 5-146634

7

8

実施例1と同様の方法で触媒した。

## 【0040】実施例5

実施例1の第一成分調製法におけるパラタンクスチレン酸アンモニウムに替えてパラモリブデン酸アンモン（(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O）を用いて他は実施例1と同様に触媒調製した。

## 【0041】実施例6および7

実施例1における塩化白金酸を硝酸パラジウム（Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>）（実施例6）および硝酸ロジウム（Rh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>）（実施例7）の硝酸溶解液に変更し、パラジウムもしくはロジウム担持量0.05wt%のモルデナイトを調製した。これをPt-モルデナイトの場合と同様の方法で実施例1の第一成分に添加して触媒調製した。

## 【0042】実施例8～10

実施例1における第二成分/第一成分比を2/9.8から0.5/9.5（実施例8）、1/9（実施例9）、2/8（実施例10）にそれぞれ変更し、他は実施例1と同様に触媒を調製した。

## 【0043】実施例11～13

実施例1における塩化白金酸の添加量を2.66に変えて第二成分を調製し、これを用いて実施例8～10と同じ第二成分/第一成分比でそれぞれ触媒を調製した。

## 【0044】比較例3

実施例5において第二成分を添加せず、第一成分単独で触媒を調製した。

## 【0045】比較例4～7

実施例2、3、6および7における第一成分を替えて比較例3で用いたと同様のチタニアを使用しそれぞれ触媒を調製した。

## 【0046】試験例2

実施例1～13、および比較例1～7の触媒について表1の条件下でアンモニア濃度を280ppm一定にし、脱硝率と未反応アンモニアの分解率を測定した。得られた結果を表2にまとめて示した。なお、ここで未反応アンモニアの分解率は次式で求めた。

アンモニア分解率（%） = (反応器出口のNH<sub>3</sub>濃度 / (反応器入口NH<sub>3</sub>濃度 - 脱硝反応で消費されたNH<sub>3</sub>濃度)) × 100

## 40 【0047】

## 【表2】

NO	200 ppm
NH <sub>3</sub>	変化
O <sub>2</sub>	10%
H <sub>2</sub> O	6%
CO <sub>2</sub>	6%
SO <sub>2</sub>	2 ppm
ガス量	180 l/h
温度	350°C
面積速度 (AV)	17 m/h

【0036】また、得られた結果を図4に示した。図4に示されるように実施例1の触媒はアンモニア注入量を増加させ、NH<sub>3</sub>/NO比を大きくした場合、脱硝率は比較例1の脱硝触媒成分単独のものと同等であるにもかかわらず反応器出口におけるアンモニア濃度は数ppmと低い。これに対し比較例1はNH<sub>3</sub>/NO比が増加するにつれ、高濃度のアンモニアが反応器出口に検出される。一方、比較例2の第二成分は含むが脱硝活性を持たないチタニアを用いたものでは、反応器出口のNH<sub>3</sub>濃度は低いものの多量のNO<sub>x</sub>を生成し脱硝率が負になつた。

【0037】この結果からも判るように本実施例になる触媒は前述した如く第一成分と第二成分の協同作用により、NH<sub>3</sub>/NO比が低い場合は通常の脱硝触媒と同様高い脱硝率を示し、脱硝反応でNO<sub>x</sub>が消費されてしまうと余剰のアンモニアをNO<sub>x</sub>を生成することなく減少できる優れた触媒である。

## 【0038】実施例2および3

実施例1におけるH型モルデナイトに替えて微粒シリカ粉末（富田製陶（株）製、商品名：マイコンF）（実施例2）およびγ-アルミナ粉末（実施例3）を用いて同様に第二成分を調製し、これと実施例1における第一成分とを第二成分/第一成分比1/9で使用して触媒調製した。

## 【0039】実施例4

実施例1における第二成分に替えて塩化白金酸水溶液（Pt濃度：1.2 mg/ml）833 mlを用い他は

(6)

特開平 5-146634

9

10

触媒	第二成分	第一成分 (原子比) -91/5/4	混合比 (重量比)	貴金属含有量 (ppm)	活性 (%)	
					脱硝率	N <sub>2</sub> 分率
実施例1	0.05SPL- 10514	Ti/V/Ti -91/5/4	2/16	10	36	91
実施例2	0.05SPL- シリカ	Ti/V/Ti -91/5/4	1/1	50	35	99
実施例3	0.05SPL- T-7453	Ti/V/Ti -91/5/4	1/1	50	83	81
実施例4	青金石	Ti/V/Ti -91/5/4	-	50	91	65
実施例5	0.05SPL- 66514	Ti/V/Ti -91/5/4	2/18	10	94	91
実施例6	0.05SPL- 66514	Ti/V/Ti -91/5/4	1/18	10	97	74
実施例7	0.05SPL- 72514	Ti/V/Ti -91/5/4	2/18	10	96	66
実施例8	0.05SPL- 72514	Ti/V/Ti -91/5/4	0.5/99.5	2.5	91	48
実施例9	0.05SPL- 72514	Ti/V/Ti -91/5/4	1/9	50	91	91
実施例10	0.05SPL- 72514	Ti/V/Ti -91/5/4	2/9	100	88	99
実施例11	0.22SPL- 10514	Ti/V/Ti -91/5/4	0.5/99.5	10	97	93
実施例12	0.22SPL- 10514	Ti/V/Ti -91/5/4	1/9	200	72	99
実施例13	0.22SPL- 10514	Ti/V/Ti -91/5/4	2/9	400	41	99
比較例1	-	Ti/V/Ti -91/5/4	-	0	98	3
比較例2	0.05SPL- 10514	不活性 TiO <sub>2</sub>	-	10	-52	91
比較例3	-	Ti/V/Ti -91/5/4	-	0	88	2
比較例4	0.05SPL- シリカ	不活性 TiO <sub>2</sub>	1/9	50	-64	99
比較例5	0.05SPL- T-7453	不活性 TiO <sub>2</sub>	1/9	50	-19	74
比較例6	0.05SPL- 66514	不活性 TiO <sub>2</sub>	2/18	10	-22	71
比較例7	0.05SPL- 72514	不活性 TiO <sub>2</sub>	2/18	10	13	61

【0048】表2から明らかなように本発明の実施例触媒は比較例のそれに比べて、いずれも高い脱硝率と未反応アンモニアの分率を示し、本発明になる触媒が未反応アンモニアのリークを防止できる優れた触媒であることが判る。

【0049】

【発明の効果】本発明の触媒を単独で使用することにより、高N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/NO<sub>x</sub>比で脱硝装置を運転した場合の未反

応アンモニアの流出を極めて低くできる。

【0050】また本発明の触媒を他の高活性脱硝触媒の後流部に設置し、未反応アンモニア（リーケアンモニア）の分解に使用すれば、アンモニア注入量のアンバランスなどによる未反応アンモニアの流出をなくすことが可能になり、都市近郊で望まれている脱硝装置の高脱硝率での運転が可能になる。

【0051】さらに、本発明の触媒はNO<sub>x</sub>の存在する

(7)

特開平 5-146834

11

場合は脱硝触媒として働き、NOxが無い場合にはアンモニア分解触媒として働く。その上、アンモニアの分解によってもNOxが生成し難いので、脱硝触媒と従来のアンモニア分解触媒とを二層にした場合に比し、使用する触媒量を大幅に少なくてできるという特徴もある。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明になる触媒の特色を示すための触媒断面の模式図である。

【図2】 本発明の触媒の作用を示す概念図である。

【図3】 本発明の触媒の作用を示す概念図である。

12

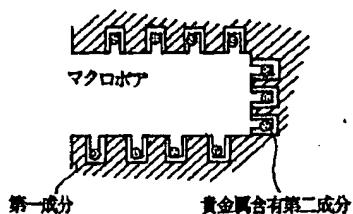
【図4】 実施例1および比較例1および2の触媒の脱硝性能と未反応アンモニア量を比較して示した図である。

【図5】 従来触媒と本発明の触媒を用いた脱硝装置出口におけるNOxと未反応アンモニアの挙動を示す図である。

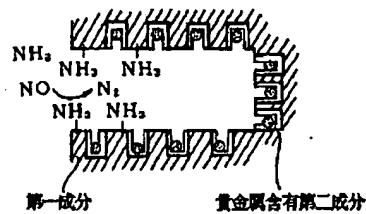
【図6】 脱硝触媒とアンモニア分解触媒を二層にして用いる場合の構成図である。

【図7】 脱硝触媒とアンモニア分解触媒を二層にして用いる場合の問題点を示す図である。

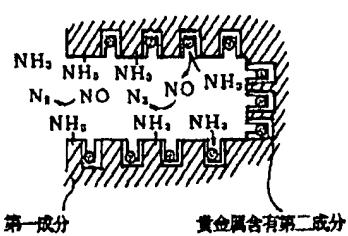
【図1】



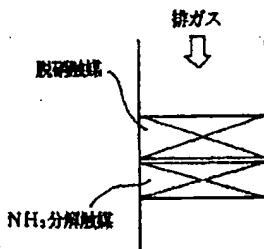
【図2】



【図3】



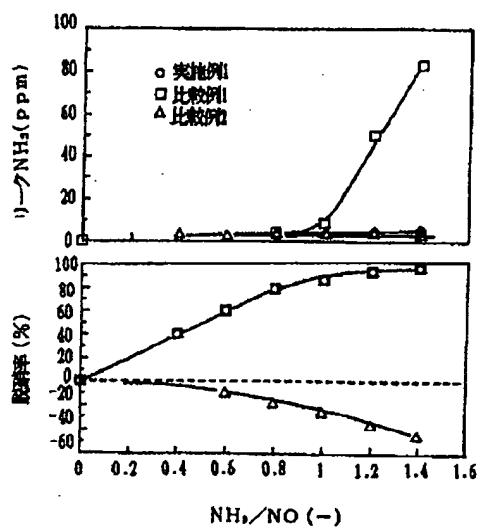
【図6】



(8)

特許平 5-146634

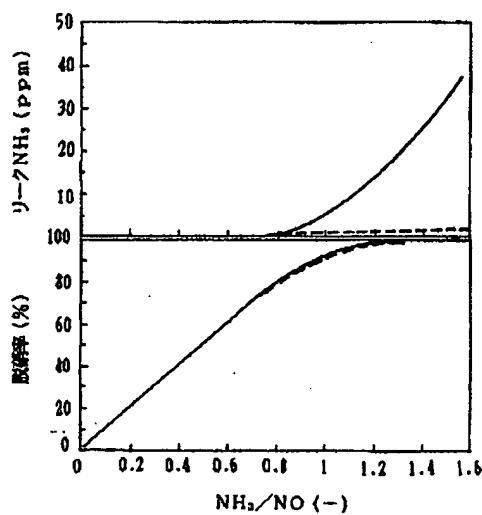
【図4】



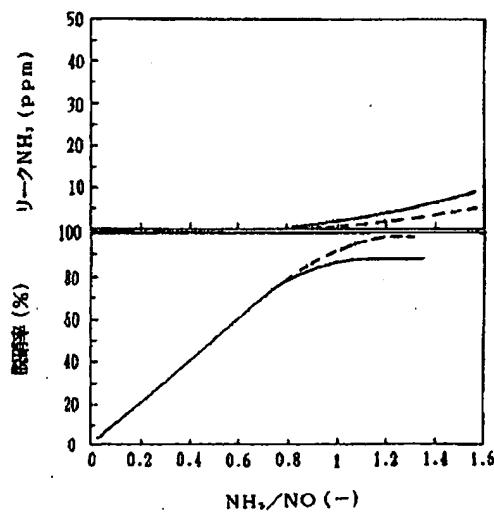
(9)

特許平 5-146634

【図5】



【図7】



Searching PAJ

1/2 ページ

(3)

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-146634  
(43)Date of publication of application : 15.06.1993

(51)Int.Cl.  
B01D 53/34  
B01D 53/36  
B01D 53/36  
B01J 23/64  
B01J 29/22

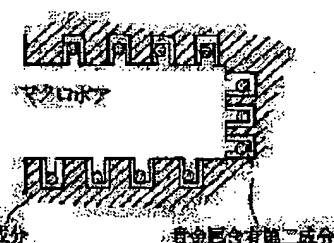
(21)Application number : 03-312308 (71)Applicant : BABCOCK HITACHI KK  
(22)Date of filing : 27.11.1991 (72)Inventor : KATO YASUYOSHI  
KONISHI KUNIHIKO

### (54) AMMONIA DECOMPOSING CATALYST HAVING DENITRATION FUNCTION AND PURIFICATION OF EXHAUST GAS

#### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a catalyst catalytically reducing nitrogen oxide and also decomposing unreacted ammonia by the injection of a reducing agent by using oxide of an element such as titanium or vanadium as a first component and also using a salt of a noble metal such as platinum or palladium as a second component.

CONSTITUTION: A catalyst has such a structure that micropores formed by zeolite are present in macropores formed by a denitrating catalytic component composed of oxide of an element such as titanium or vanadium here and there. A component containing a noble metal element such as platinum or palladium is supported within micropores. Whereupon, ammonia easily adsorbed by the denitrating catalytic component is selectively adsorbed at the inlets of macropores and reacted with diffused NO<sub>x</sub> to be consumed. When NO<sub>x</sub> is reduced and adsorbed ammonia becomes a non-consumed state, ammonia is diffused to micropores and reaches a noble metal to be oxidized. Therefore, the outflow of ammonia is reduced.



#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.11.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3321190

## Searching PAJ

2/2 ページ

[Date of registration] 21.06.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office